

26 B 151
25 H 05
26 B 11
26 B 121
25 H 31
13 C 1

⑩特許公報

④公告 昭和44年(1969)12月20日

発明の数 1

(全4頁)

1

2

⑤ポリオレフィン用安定剤の製造方法

* 代理人 弁理士 田村武敏

②特 願 昭40-81632

②出 願 昭40(1965)12月30日

⑦発 明 者 中塚和夫

大竹市小方町鞍掛1760

同 井手文雄

大竹市西栄2の5の7

同 伊藤一男

大竹市小方町黒川54

同 中川修

大竹市小方町黒川36

⑦出 願 人 三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2の8

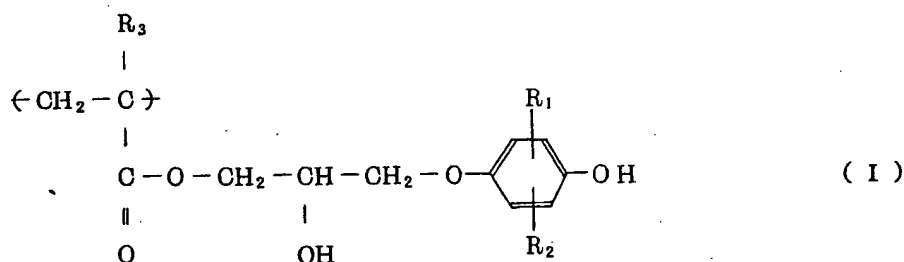
代 表 者 清水喜三郎

発明の詳細な説明

本発明は、ポリオレフィン類特にポリプロピレ
5 ンの酸化劣化の恒久的防止に有効な新規な安定剤
の製造方法に関するものである。

さきに、本発明者等は、市販の大部分のポリオ
レフィン用安定剤の場合は各種処理によつてポリ
オレフィン成形物中から逃散乃至溶出して該成形
10 物としての永久的な安定性が確保できないという
致命的な欠陥がでることに着目して、特にポリオ
レフィン成形物から逃散乃至溶出の少なくない効
果的な安定剤の開発について鋭意研究中のところ、
フェノール基含有の新規な安定剤、すなわち、一

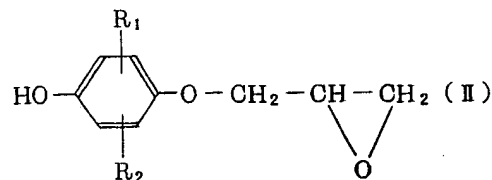
*15 般式：



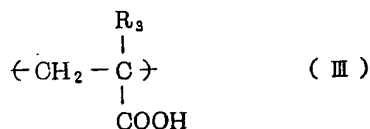
(但し、式中 R_1 、 R_2 はいずれか一方が水素また
は両方とも炭素数1~18のアルキル基、 R_3 は
水素またはメチル基である)で示される構成単位
を有するフェノール基含有付加重合体が極めて有
効であることを見出し、既に「安定なポリオレフ
イン組成物」として特許出願中であるが、その後
30 更に該安定剤の工業的な製造方法について研究続
行中のところ、本発明の合成法を完成したもので
ある。

すなわち、本発明の要旨とするところは、一般
式：

35



(但し、式中 R_1 、 R_2 はいずれか一方が水素また
は両方とも炭素数1~18のアルキル基である)
で示される化合物の少なくとも1種と一般式：



(但し、式中R₃は水素またはメチル基である)で示される構成単位を有する重合体または共重合体とを反応させることによつて、前記一般式(I)で示される構成単位を有する付加重合体を得ることを特徴とするポリオレフィン用安定剤の製造方法に係り、本発明の製造方法によるとポリオレフィン類特にポリプロピレンの安定剤として有効な上記フェノール基含有付加重合体を簡易に得ることができるのである。

本発明の出発物の一つである一般式(II)で示される化合物とは、具体的には例えば2-第3級ブチル-4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェノール、3-第3級ブチル-4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェノール、2-第3級アミル-4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェノール、3-第3級アミル-4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェノール、2-第3級ヘキシル-4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェノール、3-第3級ヘキシル-4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェノール、2-第3級オクチル-4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェノール、3-第3級オクチル-4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェノール、2-第3級ブチル-6-メチル-4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェノール、2-6-ジ第3級ブチル-4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェノール、2-第3級オクチル-6-メチル-4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェノール、2-第3級ブチル-5-メチル-4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェノール、2-第3級オクチル-5-メチル-4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェノール等である。

本発明のもう一つの出発物質は、前記一般式(III)で示される構成単位を有する重合体または共重合体であるが、これを具体的に例示するとアクリル酸重合体、メタクリル酸重合体、アクリル酸/スチレン共重合体、アクリル酸/アクリル酸メチル共重合体、メタクリル酸/アクリル酸メチル共重合体、アクリル酸/酢酸ビニル共重合体、メタクリル酸/酢酸ビニル共重合体、アクリル酸/エチレン共重合体、メタクリル酸/エチレン共重合体等があげられる。

なお、上述の重合体または共重合体は該当する単量体を公知の方法例えばラジカル重合開始剤、光あるいは熱等により重合せしめると容易に得ら

れるし、得られた重合体または共重合体の平均重合度としてはポリオレフィンの耐酸化効果を考慮すると1000以下が望ましく、これはメルカプタン等の連鎖調節剤を適量用いることにより容易に達成できるのである。

本発明の製造方法は、上述の2つの出発物質すなわち一般式(II)で示される化合物の少なくとも1種と一般式(III)で示される構成単位を有する重合体または共重合体を用いて反応せしめるようにするのであるが、この場合の反応条件としては、溶剤の非存在下または適当な溶剤例えばテトラクロルエタン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の存在下、またはポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン中で100~300℃の温度において加熱せしめるだけで容易に反応が進行して本発明の目的とする前記一般式(I)で示される構成単位を有するフェノール基含有付加重合体が得られるのである。

このようにして得られる本発明の安定剤すなわち前記一般式(I)で示される構成単位を有するフェノール基含有付加重合体は、ポリオレフィン類の恒久的な安定剤としての優れた性能を発現するが、実際には0.01~20重量%(対ポリオレフィン)の濃度でポリオレフィン類を安定化せしめることができるし、さらに公知のパーオキサイド分解剤や紫外線吸収剤等と併用すると相乗作用的にポリオレフィン類の安定化を促進せしめるという特性をも具有しているのである。また、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、アクリル樹脂、ABS樹脂、スチレン系樹脂等の有機高分子化合物を変化することができる。

以上述べたように、本発明の製造方法によると、ポリオレフィン類特にポリプロピレンの安定剤として極めて有効な前記フェノール基含有付加重合体が簡易に得られるので、本発明の出現は斯業の今後の発展に大きく貢献するものである。

以下、具体的な実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

なお、実施例中における部はすべて重量部の意である。

実施例 1

2-第3級ブチル-4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェノール22部と平均分子量5200のメタクリル酸/スチレン共重合体(重量比:

45/55) 19部とをジメチルスルホキシド 100部にとかし、140℃で8時間反応せしめた。反応終了後反応混合物を室温まで冷却し、ついでメタノール/水混合液を加えることによつて付加重合物を沈殿させ、さらにメタノール/水混合液で洗浄し、最後に乾燥せしめたところ、得られた付加重合体の収量は39部であり、また赤外吸収スペクトルから波数 910cm^{-1} のエポキシ基にもとづく吸収は消失し 3500cm^{-1} の水酸基にもとづく吸収が認められ、このことからエポキシ基とカルボキシ基の付加重合体が生成していることが確認された。

実施例 2

平均分子量12000のアクリル酸/エチレン共重合体(重量比:10/90)72部と2-第3級オクチル-4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェノール28部を200℃で30分間反応させた。ついで得られた付加重合体を粉碎し、未反応のエポキシ化合物をメタノールにより抽出して除去し、残渣の赤外吸収スペクトルを測定したところ、フェニル基にもとづく吸収が認められた。

実施例 3

平均分子量4500のアクリル酸/メタクリル酸メチル共重合体(重量比:50/50)1.4部、2-第3級ブチル-6-メチル-4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェノール2.4部およびポリプロピレン粉末46.2部を混合し、220℃で20分間混練した。ついで得られた重合体からフィルムを作成し、赤外吸収スペクトルを測定したところ、波数 910cm^{-1} のエポキシ基にもとづく吸収は消失し、新たに 3500cm^{-1} の水酸基にもとづく吸収が認められ、このことからエポキシ基とカルボキシ基の付加重合体が生成していることが確認された。

応用例

(A): 固有粘度1.5のポリプロピレン粉末に実施例1で得られたフェノール基含有付加重合体を1.0重量%混合し、220℃で成形し、次いで270℃で熔融紡糸し、130℃で延伸して原糸を得た。さらに、この原糸をテトラクロレチレン中、浴比1:5で32℃、20分間処理してドライクリーニング処理糸を得た。

(B): 実施例3で得られたフェノール基含有付加重合体を含有するポリプロピレン含有物をさらに未変性ポリプロピレン中で10倍に希釈し、同

様にして原糸およびドライクリーニング処理糸を得た。

(C): 上記安定剤の代わりに2-第3級ブチル-4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェノールをポリプロピレン粉末に0.5重量%混合し、同様にして原糸およびドライクリーニング処理糸を得た。

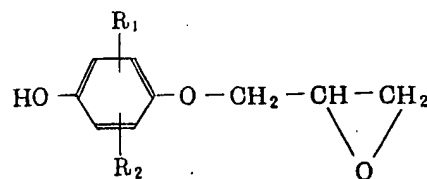
次に、これらの試料について140℃の熱風乾燥機中で加速劣化試験を行つたところ、劣化開始時間(hr)について次表のような結果を得た。

試料番号	原糸	ドライクリーニング処理糸
(A)	88	80
(B)	76	72
(C)	92	16
安定剤なし	2	2

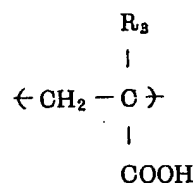
この結果よりしても、本発明の製造方法によつて得られた(A)および(B)の安定剤は従来の安定剤に比して脱落が少なく、優れた永久的安定性をポリプロピレンに与えることが明瞭に認められた。

特許請求の範囲

一般式:



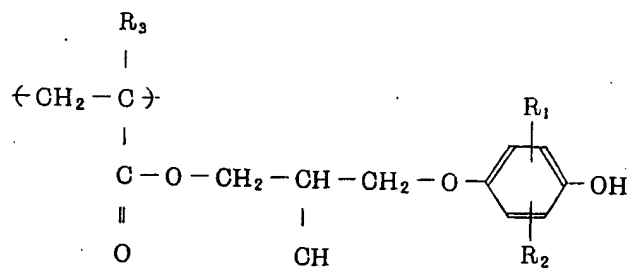
(但し、式中 R_1 , R_2 はいずれか一方が水素または両方とも炭素数1~18のアルキル基である)で示される化合物の少なくとも1種と一般式:



(但し、式中 R_3 は水素またはメチル基である)で示される構成単位を有する重合体または共重合体とを反応させることによつて、一般式:

7

8



(但し、式中 R_1 , R_2 、および R_3 は上記一般式 重合体を得ることを特徴とする安定剤の製造方法。
 の場合と同じ)で示される構成単位を有する付加 10